BADANIA NAD BARWNIKAMI

POWSTAJĄCEMI PRZEZ WPROWADZENIE

GRUP NITROZO, AZO I NITRO

W MOLEKUŁ ROZERCYNY.

PRZEZ

ST. KOSTANECKIEGO.

1. Kostanecki: I. O nitrozowanych azobarwnikach.
2. Tenże: II. O izomerycznych fenildwuazorezorcynach.
3. Kostanecki i Feinstein: III. O budowie kwasu styfnowego.

Osobne odbicie z XIX. Tomu Rozpr. i Spraw. Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiejętn.

KRAKÓW.
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.
1889.

Badania nad barwnikami

powstającemi przez wprowadzenie grup nitrozo, azo i nitro w molekuł rezorcyny.

I. O nitrozowanych azo-barwnikach.

Napisał

St. Kostanecki.

Nitrozofenole utrwalające się na zaprawach, odznaczają się, jak wiadomo, wielką trwałością barw przez nie osiągniętych. Pomimo to, jedna tylko dwunitrozorezorcyna używana jest w farbierstwie na większą skalę. Obydwa bowiem nitrozonaftole, chociaż dają odpowiednie do użycia kolory, zastosowania w przemyśle z rozmaitych przyczyn nie mają.

Z tego powodu uważałem za nadzwyczaj pożądane utworzenie nowych nitrozofenoli utrwalających się na zaprawach, już to dla powiększenia liczby trwałych barwników, już też dla dalszego zebrania materyjału dowodzącego niedawno przezemnie wygłoszonego wniosku, [1]) że nitrozofenole będące za-

[1]) Ber. d. d. chem. G. **20**, S. 3146.

razem ortochinonoksymami, posiadają własność utrwalania się na zaprawach metalicznych.

Tutaj nasunęło się pytanie, czyby niektóre ze znanych fenolowych barwników nie dały się przeistoczyć przez wprowadzenie grupy izonitrozowej na barwniki utrwalające się na zaprawach. Miałem tu przedewszystkiem na myśli wielką grupę azobarwników, z pomiędzy których azobarwniki rezorcyny zapowiadały największe powodzenie.

Znanem jest bowiem łatwe oddziaływanie kwasu azotawego na rezorcynę do tego stopnia, że tworzy się zawsze w tej reakcyi połączenie dwunitrozowe. Można się było tedy spodziewać, że jednoazobarwniki rezorcyny łatwo będą zaatakowane przez kwas azotawy, przyczem jako wytwór otrzyma się nitrozowane azobarwniki rezorcyny, i to według wszelkiego prawdopodobieństwa z grupą chinonoksymową w położeniu orto.

Odpowiednie doświadczenie utwierdziło mnie w powyższem przypuszczeniu; przy nitrozowaniu azobarwników rezorcyny powstały ciała, które powinny być uważane jako nitrozowane azo-barwniki.

Nitrozo-fenilazorezorcyna.

$$C_6H_5N=N-C_6H_2(O, NOH)OH.$$

Związek ten powstaje nadzwyczaj łatwo i z wydatkiem ilościowym. Chcąc otrzymać go, rozpuszcza się jednę cząsteczkę fenilo-azo-rezorcyny w rozcieńczonym ługu, dodaje się jednę cząsteczkę azotynu sodowego i mieszaninę tę wlewa się po trochę w oziębiony roztwór kwasu siarkowego. Przy starannem kłóceniu, nitrozo-fenilazorezorcyna wydziela się w postaci brunatno-czerwonego kłaczkowatego osadu, który po pewnym przeciągu czasu należy odcedzić i dobrze przemyć. Do wykrystalizowania jej nadaje się wyskok, ponieważ przy wrzeniu rozpuszcza znaczną część nitrozo-fenilazorezorcyny.

Wraz z oziębieniem płynu krystalizują się błyszczące blaszki koloru wiśniowego, które rozkładają się przy ogrzaniu do 168° C.

Rozbiór wykazał, że tylko jedna grupa izonitrozowa weszła w fenilazorezorcynę.

0,2006 gr. dało 0,4389 gr. CO_2 i 0,0740 gr. H_2O.

0,2430 gr. dało 39 cm. sz. azotu, przy ciśnieniu barometrycznem wynoszącem 745 mm. i ciepłocie pokojowej 26° C.

Znalezione	Obliczone dla $C_6H_5N{=}NC_6H_2(O,NOH)OH$
C 59,67	59,26 %
H 4,09	3,70 „
N 17,43	17,28 „

Nitrozofenilazorezorcyna nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, bardzo mało w gorącej, jest trudno rozpuszczalna w eterze, łatwiej w benzynie, najłatwiej zaś w chloroformie. W ługach rozpuszcza się łatwo z brunatno-żółtem zabarwieniem, w stężonym kwasie siarkowym- z oliwkowo-zielonem. Jak było do przewidzenia, utrwala się na zaprawach, dając z tlenkiem żelazowym wyrazistą oliwkowo-zieloną barwę.

Jeżeli zamiast aniliny weźmiemy inne aminy, połączymy je z rezorcyną i w powstałe tym sposobem azo-związki wprowadzimy grupę izonitrozową, otrzymamy analogiczne barwniki. W ten sposób otrzymałem barwnik z orto- i paratoluidyną, z kupną ksylidyną, z pseudokumidyną, z meta- i para-nitraniliną, z amido-azo-benzolem i z kwasem naftionowym.

Dokładniej zbadaną jeszcze została przezemnie

Nitrozo-pseudokumilazorezorcyna

$$C_6H_2(CH_3)_3N{=}N{-}C_6H_2(O, NOH)OH$$

Aby otrzymać ten związek, rozpuszcza się jednę cząsteczkę czystej, pseudokumilazorezorcyny w ługu sodowym,

do roztworu dodaje się jednę cząsteczkę azotynu sodowego i mieszaninę tę wlewa się do rozcieńczonego kwasu siarkowego. Osad krystalizuje się z chloroformu po poprzedniem odcedzeniu, przemyciu i wysuszeniu. Otrzymują się brunatne blaszki, rozkładające się przy 190°. Rozbiór ich dał liczby, wykazujące wzór nitrozo-pseudokumilazorezorcyny.

0,2305 gr. dało 0,5377 gr. CO_2 i 0,1133 gr. H_2O.

Znalezione	Oblicz. dla $C_6H_2(CH_3)_3N{=}NC_6H_2(O, NOH)OH$
C 63,62	63,16 %
H 5,46	5,26 „

Barwnik ten rozpuszcza się w ługach z brunatno-żółtym odcieniem, w stężonym kwasie siarkowym — z brunatno-czerwonym.

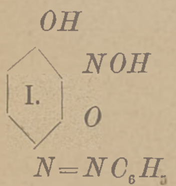
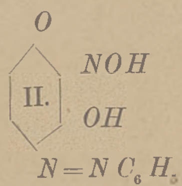
Redukcyja nitrozo-fenilazorezorcyny.

Chcąc dowieść, że związki powyższe rzeczywiście powinny być uważane za nitrozo-azo-związki, zredukowałem nitrozo-fenilazorezorcynę za pomocą cyny i kwasu chlorowodorowego. Obok chlorowodorku aniliny, otrzymałem wtedy chlorowodorek dwu-amidorezorcyny, która tworzy pięknie krystalizujący siarkan. W skutek tego okazał on się najbardziej właściwym do oddzielenia dwuamidorezorcyny. Dla przekrystalizowania i zupełnego oddzielenia od aniliny, rozpuściłem go w małej ilości wody i do gorącego roztworu dodałem wyskoku. Przy oziębieniu wykrystalizował się siarkan dwuamidorezorcyny w postaci igieł, zawierających, jak rozbiór wykazał, $1\frac{1}{2}$ cząsteczki wody krystalizacyjnej.

1,2895 gr. osuszone przy 105° straciło 0,1315 gr. wody
0,9282 gr. „ „ „ „ 0,0956 gr. „

Znalezione		Obliczone dla $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4+1\frac{1}{2}H_2O$
I.	II.	
H_2O 10,19	10,29	10,19 %

Tę samę zawartość wody krystalizacyjnej podaje FITZ [1]) dla siarkanu dwuamidorezorcyny, otrzymanej przez redukcyję dwunitrozorezorcyny. Porównanie tych dwóch dwuamidorezorcyn w istocie wykazało jak najzupełniej ich tożsamość. Ponieważ zaś dwunitrozorezorcyna posiada sąsiednie [2]) ugrupowanie części jej składowych, ta sama budowa przypada też w udziale nitrozo-fenilazorezorcynie. Dwa są w tym razie teoretycznie możliwe wzory dla tego związku, zależne od tego, czy grupa izonitrozowa tworzy chinonoksym z jednym lub drugim hydroksylem.

Który z tych dwóch wzorów odpowiada w mowie będącemu związkowi, w obecnej chwili powiedzieć się nie da z pewnością; w każdym jednak razie tyle jest pewnem, że posiada on zawsze grupę ortochinonoksymową. Oprócz tego, ma on także grupę hydroksylową i izonitrozową w położeniu orto, które to ugrupowanie atomów zarówno udziela temu barwnikowi własności utrwalania się na zaprawach. [3])

Jeżeli tedy teoryja o barwnikach utrwalających się na zaprawach jest słuszną, powinny wszystkie barwniki nitrozoazorezorcyny utrwalać się na zaprawionej bawełnie. Jak już przy nitrozofenilazorezorcynie wspomniałem, zrobione doświadczenie jest w zgodzie z powyższą teoryją.

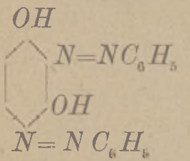
---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **8**, 631.

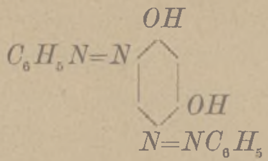
[2]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3139.

[2]) Bulletin de la Société ind. de Mulhouse 1888, Octobre Procès verbal du comité de chimie.

Próbowałem jeszcze w ten sam sposób wprowadzić grupę izonitrozową w dwie znane fenildwuazorezorcyny



i

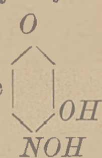


. Okazało się jednak, że powyższe związki pozostają nienaruszone w tych warunkach. W obec tego rodzi się przypuszczenie, że to wejście każdej grupy azo czyni jeden hydroksyl fenolowy mniej czułym na działanie kwasu azotawego. Przypuszczenie to popiera ta jeszcze okoliczność, że oksyazobenzol również nie daje się nitrozować, opisana zaś przez Weselskyego i Benedikta [1]) fenildwuazofloroglucyna, posiadająca dwie azogrupy a trzy hydroksyle, daje nitrozo-fenilazofloroglucynę. Pod względem własności farbierskich zachowuje się ona zupełnie jak nitrozo-fenilazorezorcyna.

Fenilazo-nitrozorezorcyna.

$$C_6 H_5 N = N C_6 H_2 (O, NOH) OH.$$

Zajmującem było oznaczyć, jak się zachowują przy farbowaniu na zaprawy barwniki izomeryczne z nitrozo-azorezorcyną. Mianowicie grupy azo i izonitrozo mogą być wprowadzone w cząsteczkę rezorcyny w odwrotnym porządku, z powodu czego położenie tych grup będzie również inne. W nitrozo-fenilazorezorcynie bowiem grupa izonitrozo znajduje się między dwoma hydroksylami, podczas gdy w jednonitrozorezorcynie ta sama grupa stoi niesymetrycznie



,

[1]) Ber. d. d. chem. G. 12, 226.

a więc i po wprowadzeniu grupy azo, otrzymany nitrozoazobarwnik mieć będzie w tem samem położeniu grupę izonitrozo.

Spróbowałem tedy działać chlorkiem diazobenzolu na nitrozorezorcynę. Reakcyja odbywa się składnie, jeśli rozpuścimy nitrozorezorcynę w wodzie i do tegoż roztworu wlejemy, oziębiając lodem, roztwór chlorku diazobenzolu. Wydziela się przytem ciemno-żółty osad, krystalizujący się najlepiej z wyskoku, który stosunkowo najwięcej go rozpuszcza. Jest on dość trudno rozpuszczalny w wrzącym wyskoku i krystalizuje się przy oziębianiu w postaci małych, połyskujących złoto-żółtych blaszek. Punkt topienia nie daje się określić, bo przy 225° barwnik ten czernieje i rozkłada się. Rozbiór dał liczby, potwierdzające wzór fenilazonitrozorezorcyny.

- 0,3112 gm. dało 0,6822 gm. CO_2 i 0,1176 gm. H_2O.
- 0,2183 gm. dało, przy ciśnieniu barometrycznem 772 mm. i ciepłocie pokojowej 19°, 33,5 cm. sześciennych azotu.

Znalezione	Obliczone dla $C_6H_5N{=}NC_6H_2(O, NOH)OH$
C 59,78	59,26 %
H 4,20	3,70 „
N 17,21	17,28 „

Fenilazo-nitrozorezorcyna rozpuszcza się w ługu sodowym z zabarwieniem czerwono żółtem, w stężonym kwasie siarkowym, z oliwkowo-brunatnem.

Redukcyja fenilazo-nitrozorezorcyny.

Do redukcyi użyłem cyny i kwasu chlorowodorowego. Po strąceniu cyny, odparowałem roztwór prawie do suchości, a pozostałą masę krystaliczną wysuszyłem na porcelanie. Przy tem, łatwiej rozpuszczalny chlorowodorek aniliny wcho-

dzi w pory porcelany, tak że chlorowodorek dwuamidorezorcyny jest oswobodzony od większej części soli anilinowych. Dwuamidorezorcynę przemieniłem na siarkan, który poddałem szczegółowemu badaniu. Okazało się, że jest on identyczny z siarkanem dwuamidorezorcyny, posiadającej sąsiednie ugrupowanie składowych swych części. Również jak i ten ostatni, zawiera on $1\frac{1}{2}$ cząsteczek wody krystalizacyjnej.

1,0888	gr.	osuszone	przy	105°	straciło	0,1105 gr. H_2O
1,4232	„	„	„	„	„	0,1520 „ „

Znalezione			Obliczone
	I.	II.	dla $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2\,H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	10,15	10.56	10,19 %

Tym sposobem fenilazo-nitrozorezorcyna posiada również składowe części w ugrupowaniu sąsiedniem. Jednakowoż wzór budowy nie daje się ściśle oznaczyć, bo budowa nitrozorezorcyny nie jest jeszcze bliżej określoną. [1])

Jej własność utrwalania się na zaprawach, wywołana jest przez takież samo ugrupowanie atomów, jakie ma miejsce w jednonitrozorezorcynie. Z tlenkiem żelazowym, osadzonym na zaprawie, daje ona jasne, oliwkowo-zielone zabarwienie, jednakże jest o wiele słabszym barwnikiem od izomerycznej nitrozo-fenilazorezorcyny. To zachowanie się możnaby wytłomaczyć w ten sposób, że nitrozo-fenilazorezorcyna posiada, jak o tem wyżej wspomniałem, dwa razy ugrupowanie atomów, dające barwnikom własność utrwalania się na zaprawach, podczas gdy fenilazo nitrozorezorcyna jednę tylko z tych grup posiada. Pierwszy barwnik odznacza się po większej części charakterem nitrozo-fenolu pod względem własności farbierskich i zachowuje się zupełnie podobnie, jak

---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3147.

dwunitrozorezorcyna; drugi zaś bardziej jest zbliżony do azo-barwników, aniżeli do nitrozofenoli. Powyższe porównanie własności farbierskich tych barwników jest tembardziej zajmujące, że we wszystkich innych własnościach zachowują się one wręcz przeciwnie.

Nitrozofenilazorezorcyna przypomina fenildwuazorezorcynę tak swoją rozpuszczalnością, jak i wielką zdolnością krystalizowania się i kolorem kryształów; gdy tymczasem fenilazonitrozorezorcyna z trudnej rozpuszczalności i małej zdolności krystalizowania się podobną jest do dwunitrozorezorcyny, a kryształy jej, w przeciwstawieniu do wiśniowej barwy jej izomerycznego związku, zabarwione są na żółto.

Tutaj wspomnę jeszcze, że obecnie są znane, następujące, dwa razy podstawione rezorcyny, które przez wejście grup azo i izonitrozo w rezorcynę teoretycznie powstają.

Grupa azo Grupa azo	Fenildwuazorezorcyna sąsiednia [1])
Grupa azo Grupa izonitrozo	Nitrozo-fenilazorezorcyna [2])
Grupa izonitrozo Grupa azo	Fenilazo-nitrozorezorcyna [2])
Grupa izonitrozo Grupa izonitrozo	Dwunitrozorezorcyna [3])

Miluza w Alzacyi. Laboratoryjum École de chimie.

---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **17**, 880 i **20**, 3137.
[2]) Patrz wyżej.
[3]) Ber. d. d. chem. G. **8**, 631 i **20**, 3137.

II. O izomerycznych fenildwuazorezorcynach.

Napisał

St. Kostanecki.

Dwunitrozorezorcyna i powstająca z niej dwuamidorezorcyna posiadają, jak to przed kilkoma miesiącami wykazałem [1]), ugrupowanie sąsiednie składowych części, nie zaś przypisywane im dotąd ugrupowanie symetryczne. W poprzedniej rozprawie dowiodłem, że taż sama dwuamidorezorcyna powstaje przy redukcyi tych związków, które się otrzymuje przez wprowadzenie do rezorcyny grupy azo i nitrozo, posiadających zatem składowe części również w ugrupowaniu sąsiedniem. Inaczej i bardziej rozmaicie przedstawia się stosunek ugrupowania, gdy wprowadza się w cząsteczkę rezorcyny dwie grupy azo.

Mianowicie, przy tworzeniu się fenilazorezorcyny, oddzielił Liebermann wraz ze mną [2]), jako wytwór uboczny, związek dwuazo, posiadający, jak dowiodłem niedawno [3]), budowę sąsiednią.

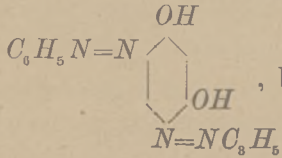
Z drugiej strony Wallach [4]) otrzymał, jako główny wytwór, izomeryczną (α) fenildwuazorezorcynę, wprowadzając w fenildwuazorezorcynę drugą grupę azo.

Przy tej reakcyi, jako wytwór uboczny, utworzyła się mała ilość pewnego związku azo, najzupełniej się różniącego od powyższych dwuazorezorcyn, a który Wallach w owym czasie, wnioskując z analizy, również uważa za fenildwuazo-

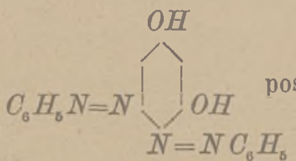
[1]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3133. — [2]) Ber. d. d. chem. G. **17**, 880. — [3]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3135. — [4]) Ber. d. d. chem. **16**, 2816.

rezorcynę. Tym sposobem kwestyja izomerycznych fenildwuazorezorcyn staje się dość zawiłą.

Kiedy budowa fenildwuazorezorcyny sąsiedniej została dowiedzioną, to dla fenildwuazorezorcyny Wallacha, jeżeli tylko rzeczywiście odpowiada jej schemat $C_6 H_2$ (Azo)$_2$ $(OH)_2$, nie pozostaje nic innego, jak symetryczne ugrupowanie:

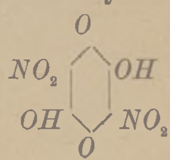


, bo trzeci teoretycznie jeszcze możliwy wzór:



posiada jednę grupę azo w położeniu meta do dwóch grup hydroksylowych; i to przy niezajętem położeniu para i orto, co podług dotychczasowych doświadczeń wydaje się bardzo nieprawdopodobnem.

Ażeby ściśle dowieść wielce zresztą prawdopodobnego przypuszczenia Wallacha, że jego α-fenildwuazorezorcyna posiada w jednej cząsteczce rezorcyny dwie grupy azo, zredukowałem ją za pomocą cyny i kwasu chlorowodorowego. Okazało się, że przy redukcyi daje ona anilinę i dwuamidorezorcynę, której śmiało można przypisać ugrupowanie symetryczne, zważywszy, że różni się ona od dwuamidorezorcyny z ugrupowaniem sąsiedniem, Istotnie, wszystkie możliwe jeszcze wątpliwości co do jej budowy upadły obecnie w obec faktu, że prof. Nietski, jak mi właśnie donosi, zdołał zamienić tę właśnie dwuamidorezorcynę na dwuoksychinon, a następnie ten ostatni na kwas nitranilowy



.

Dwuamidorezorcyna symetryczna

$C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$

Symetryczną dwuamidorezorcynę oddzieliłem sposobem opisanym przy dwuamidorezorcynie sąsiedniej.

Siarkan tej dwuamidorezorcyny jest bardzo dla niej charakterystyczny.

W ogóle muszę zaznaczyć, że sole z kwasem siarkowym znakomicie nadają się do oddzielenia i zcharakteryzowania dwuamidorezorcyn.

Siarkan symetrycznej dwuamidorezorcyny znacznie trudniej rozpuszcza się w wodzie, niż ta sama sól dwuamidorezorcyny sąsiedniej. Krystalizuje się z bardzo rozcieńczonego wyskoku w formie igieł, które tracą dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej przy 105°.

0,7972 gm. straciło przy 105° 0,1054 gm. wody
0,8080 gm. „ „ „ 0,1063 gm. „

	Znalezione		Obliczone
	I.	II.	dla $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4+2H_2O$
H_2O	13,22	13,15	13,13 %

Siarkan dwuamidorezorcyny sąsiedniej traci przy tej ciepłocie, jak już dawniej Fitz wykazał, 10 % wody, co odpowiada 1½ cząsteczce wody krystalizacyjnej.

Inne dogodne odróżnienie dwóch izomerycznych dwuamidorezorcyn polega na ich odmiennem zachowaniu się w obec rozcieńczonego roztworu chlorku żelazowego: roztwór związku symetrycznego zabarwia się przy dodaniu tego odczynnika na czerwono, podczas gdy roztwór związku sąsiedniego daje zabarwienie niebieskie.

Niektóre własności dwuamidorezorcyny symetrycznej zrodziły przypuszczenie jej tożsamości z izodwuamidorezor-

cyną opisaną przez Typkego [1]) i otrzymaną z izodwunitrorezorcyny.

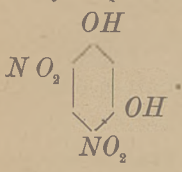
Typke podaje to samo czerwone zabarwienie z chlorkiem żelazowym, trudną rozpuszczalność chlorowodorku i tworzenie związku imidowego za pomocą środków utleniających. Wszystkie te własności posiada również powyższa dwuamidorezorcyna.

Ażeby się bardziej utwierdzić w tem przypuszczeniu, otrzymałem izodwuamidorezorcynę Typkego sposobem przez niego opisanym i zamieniłem ją na siarkan. Oznaczenie wody krystalizacyjnej udowodniło, że dwuamidorezorcyna Typkego jest tą samą, co dwuamidorezorcyna otrzymana z symetrycznej fenildwuazorezorcyny.

1,0051 gr. straciło przy 105° 0,1334 gr. wody

	Znalezione	Obliczone
		dla $C_6 H_2 (OH)_2 (NH_2)_2 H_2 SO_4 + 2H_2O$
H_2O	13,26	13,13

Z tego wynika, że wspomniana wyżej izodwunitrorezorcyna posiada również ugrupowanie symetryczne:



Wytwarzanie izomerycznych fenildwuazorezorcyn.

Po wyświetleniu budowy dwóch izomerycznych fenildwuazorezorcyn powstało pytanie, w jakich warunkach tworzy się fenildwuazorezorcyna z ugrupowaniem sąsiedniem, gdy powstaje jako wytwór uboczny przy tworzeniu się fenil-

---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **16**, 552.

azorezorcyny podług metod użytych przez TYPKEGO[1]) i LIEBERMANNA i mnie. Wynalezienie prawdziwej przyczyny było bardzo ważne dla bliższego poznania azo-związków, bo zachodzi tu nadzwyczajny przypadek, że grupa azo wchodzi w położenie orto przy niezajętem miejscu para.

Przedsięwzięte doświadczenia wyjaśniły wkrótce warunki, przy jakich dwie grupy azo wchodzą prawidłowo w obydwa miejsca para w stosunku do hydroksylów, a kiedy jedna z nich zajmuje położenie orto.

Przyczyna tego zmiennego zachowania się grup azo leży w rodzaju ługu użytego przy reakcyi tworzenia się azo barwnika. Pracując podług następujących przepisów, można do woli utworzyć jednę lub drugą fenildwuazorezorcynę. Jeżeli do zdiazotowanych dwóch cząsteczek aniliny dodamy jednę cząsteczkę rezorcyny, i mieszaninę tę wlejemy do nadmiaru rozcieńczonego ługu alkalicznego, wtedy powstanie fenildwuazorezorcyna z ugrupowaniem symetrycznem, otrzymana przez WALLACHA przez działanie najprzód jedną a potem drugą cząsteczką diazobenzolu na alkaliczny roztwór rezorcyny.

Jeżeli zaś mieszaninę dwu cząsteczek chlorku diazobenzolu z jedną cząsteczką rezorcyny wlejemy do roztworu octanu, lub węglanu sodowego, otrzymamy w tym wypadku izomeryczną fenildwuazorezorcynę z ugrupowaniem sąsiedniem.

Tworzenie się symetrycznego związku azo odbywa się podług wzoru:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2C_6H_5N{=}NCl + 2KOH = (C_6H_5N{=}N)_2\,C_6H_2(OK)_2 + 2KCl + H_2O,$$

związku zaś sąsiedniego podług równania:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5N{=}NCl + K_2CO_3 = (C_6H_5N{=}N)_2\,C_6H_2(OH)_2 + 2KCl + H_2O.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **10**, 1577.

Mamy więc teraz łatwą i teoretyczny wydatek dającą metodę tworzenia sąsiedniej fenildwuazorezorcyny. Ażeby ją otrzymać, należy postępować w następujący sposób:

Dwie cząsteczki aniliny rozpuszcza się w pięciu cząsteczkach rozcieńczonego kwasu solnego i diazotuje się azotynem sodowym. Po przekonaniu się, za pomocą papierka z jodkiem potasowym, że wszystka anilina została zdiazotowaną, i że nie ma śladu wolnego kwasu azotawego, dodaje się roztwór jednej cząsteczki rezorcyny. Następnie najlepiej jest wlać tę mięszaninę do roztworu octanu sodowego, kłócąc silnie powstającą masę, aby jak najmniej chlorku diazobenzolu pozostało nienaruszonego. Po pewnym czasie odcedza się osad, wymywa dobrze wodą i wysuszywszy krystalizuje się go z chloroformu, dodając do tegoż roztworu gorącego wyskoku.

Własności tego ciała i sposób odróżnienia go od związku izomerycznego były opisane w powyżej wspomnianej pracy Liebermanna wykonanej wspólnie ze mną. W tej pracy jest też podana historyja jego, która wówczas wydała się dziwną, ponieważ, przy zachowaniu tego samego przepisu, niektórzy otrzymali go, drudzy znowu nie. Dziś fakta te znalazły wyjaśnienie w wyżej opisanem spostrzeżeniu. Rezorcyna tworzy bowiem z wielką łatwością związki dwuazo; jestto jej własność, którą można bardzo trafnie porównać z łatwem tworzeniem związku dwunitrozo. Z tego powodu, stosownie do warunków, w jakich się pracuje, może powstać jeden lub drugi związek dwuazo, jeżeli chlorek diazobenzolu jest choć przez krótki przeciąg czasu w nadmiarze w obec rezorcyny. Ażeby zapobiedz formowaniu się tych ubocznych wytworów, należy więc postarać się o najdokładniejszy podział ciał wchodzących w reakcyję, trzeba więc zważać, aby zawsze jedna tylko cząsteczka chlorku diazobenzolu mogła oddziaływać na jednę cząsteczkę rezorcyny. Dodając rozczyn diazo do rozczynu rezorcyny, należy zatem dobrze kłócić powsta-

jący wytwór i kłócenia nie zaprzestać, gdy się pozostawia mieszaninę dłuższy czas dla dokończenia reakcyi. Następujący przepis wytwarzania fenilazorezorcyny okazał się praktycznym: diazotuje się cząsteczkę chlorowodorku aniliny i do zdiazotowanego roztworu dodaje się cząsteczkę rezorcyny. Mieszaninę tę wlewa się cienkim strumieniem do nadmiaru rozcieńczonego ługu przy ciągłem kłóceniu. Kiedy wszystek płyn jest już wlany, osadza się utworzoną fenilazorezorcynę za pomocą kwasu i krystalizuje się z rozcieńczonego wyskoku. Tym sposobem można z łatwością otrzymać teoretyczny wydatek jednofenilazorezorcyny.

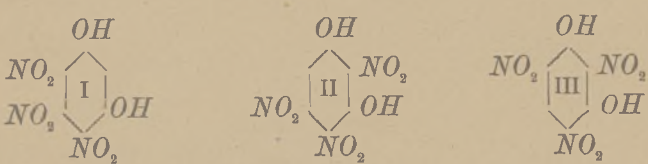
Miluza w Alzacyi. Laboratoryjum École de chimie.

III. O budowie kwasu styfnowego.

Przez

St. Kostaneckiego i Bolesława Feinsteina.

Wszystkie trzy teoretycznie możliwe wzory dla kwasu styfnowego

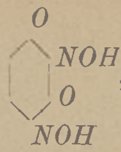


były proponowane jeden po drugim.

Bantlin, [1]) a następnie Benedikt [2]) przypisali kwasowi styfnowemu wzór I, Henriques [3]) dał mu wzór II, w końcu Noelting i Collin [4]) przyjęli wzór III. Ci ostatni przyszli do tego wniosku, stosując reakcyję Laubenheimera do eteru kwasu styfnowego. Przy ogrzaniu z amoniakiem, grupa NO_2 nie została wydzielona w postaci azotynu amonowego, w skutek czego grupy NO_2 nie mogą mieć w cząsteczce kwasu styfnowego położenia sąsiedniego. Chociaż dotychczas reakcyja Laubenheimera nie zna żadnego wyjątku, dowód Noeltinga i Collina nie był należycie uwzględniony. W nowem wydaniu podręcznika Beilsteina, domniemany wzór III z budową symetryczną (pomieszczony w pierwszem wydaniu) zastąpiono wzorem II.

Powyższe prace nad pochodnemi związkami rezorcyny, dały nam sposobność do przejrzenia raz jeszcze możliwych trzech wzorów dla kwasu styfnowego i do poparcia nowym dowodem prawdziwości wzoru III. Co się tyczy wzoru I, nie może on być uwzględniony, chociażby dla tego, że tworzenie się kwasu styfnowego za pomocą dwunitrozorezorcyny nie da się dziś na tym wzorze objaśnić. Jak bowiem Fitz [5]) wykazał, dwunitrozorezorcyna przechodzi z łatwością w kwas styfnowy przy ogrzaniu z kwasem azotowym, nawet bardzo rozcieńczonym, tak że Benedikt i Hübl [6]) podają tę reakcyję jako łatwy sposób przygotowania kwasu styfnowego. Wskutek tego dwie grupy NO_2 w cząsteczce kwasu styfnowego muszą znajdować się w tem samem miejscu, co i grupy izonitrozo w cząsteczce dwunitrozorezorcyny. Dwunitrozore-

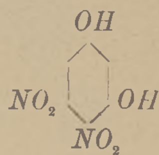
[1]) Ber. d. d. chem. G. **11**, 2107. — [2]) Ber. d. d. chem. G. **16**, 668. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **215**, 342. — [4]) Ber. d. d. chem. G. **17**, 260. — [5]) Ber. d. d. chem. G. **8**, 631. [6]) Monatshefte f. Chemie **2**, 326.

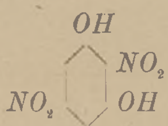
zorcyna posiada budowę sąsiednią[1]) 

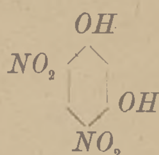
, kwas styfnowy musi tedy mieć między dwoma hydroksylami grupę NO_2. We wzorze I miejsce to jest nie zajęte, a co zatem idzie, nie odpowiada on kwasowi styfnowemu.

Tym sposobem można tylko wziąć pod rozwagę wzory II i III. Następujące fakta przemawiają za budową symetryczną (III).

Benedikt i Hübl otrzymali przez wydalenie z kwasu styfnowego jednej grupy NO_2 — izodwunitrorezorcynę, która się różni od dwunitrorezorcyny, powstającej przez utlenienie dwunitrozorezorcyny, t. j. posiadającej budowę sąsiednią.

Jeżeli przyjmie się dla kwasu styfnowego wzór II, to izodwunitrorezorcyna musi posiadać wzór 

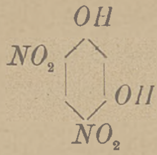
lub wzór 

. Jeżeli zaś kwas styfnowy posiada wzór III, podany przez Noeltinga i Collina, wtedy izodwunitrorezorcyna odpowiada wzorowi 

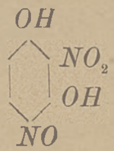
. Benedikt[2]) uważa swą izodwunitrorezorcynę za identyczną z dwu-

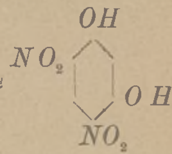
---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3138. — [2]) Ber. d. d. chem. G. **16**, 668.

nitrorezorcyną Typkego, [1]) która, jak to zostało dowiedzione w poprzedniej pracy, posiada symetryczną budowę części składowych 

. Fakt ten jest w zgodzie li tylko z wzorem III dla kwasu styfnowego.

Ażeby jednakowoż usunąć wszelkie wątpliwości co do słuszności tego poglądu, postanowiliśmy przetworzyć w kwas styfnowy tak sąsiednią 

jak i symetryczną 

dwunitrorezorcynę.

Pierwsza część tego zadania była tylko powtórzeniem w literaturze już opisanej przemiany [2]) sąsiedniej dwunitrorezorcyny w kwas styfnowy. Wspominamy więc tylko tutaj, że przy tej sposobności poznaliśmy dobry i wygodny sposób przygotowania sąsiedniej dwunitrorezorcyny.

Fitz napróżno usiłował utlenić dwunitrozorezorcynę na dwunitrorezorcynę za pomocą kwasu azotowego; przy tej reakcyi wciąż otrzymywał on kwas styfnowy.

Utlenienie to udało się później Benediktowi i Hueblowi za pomocą wprowadzenia kwasu azotawego do dwunitrozorezorcyny zawieszonej w eterze. Zdawało nam się prawdopodobnem, że kwas azotowy będzie mógł tu być użyty jako środek utleniający, jeżeli go się zastosuje przy ciepłocie zera stopni, jak to Stenhouse i Groves [3]) przy orcynie, a Kostanecki [4]) przy krezorcynie z pomyślnym skutkiem

---

[1]) Ber. d. d. chem. G. **16**, 551. — [2]) Monatshefte f. Chemie **2**, 326 i **6**, 816. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 358.
[4]) Ber. d. d. chem. G. **20**, 3138.

zrobili. Doświadczenie w istocie pokazało, że sposób ten daje się bardzo dobrze zastosować do przygotowania dwunitrorezorcyny. Związek ten został przygotowany ściśle podług przepisu Stenhousea i Grovesa i przekrystalizowany z gorącej wody. Oznaczenie azotu dało liczby stosujące się w zupełności do dwunitrorezorcyny.

0,1996 g. dało 25 cm. sześciennych azotu, przy ciepłocie pokojowej 20° i ciśnieniu barometrycznem 748 mm.

Znaleziono	Obliczono
	dla $C_6 H_2 (NO_2)_2 (OH)_2$
N 14,04	14,00 %

Punkt topienia się 142°. Przy gotowaniu z kwasem azotowym, dwunitrorezorcyna sąsiednia przeszła w kwas styfnowy z wydatkiem ilościowym.

Przed zamienieniem symetrycznej dwunitrorezorcyny w kwas styfnowy zrobiliśmy rozbiór tego ciała, przy czem otrzymaliśmy liczby najzupełniej zgadzające się z wzorem dwunitrorezorcyny:

0,2572 gm. dało 33 cm. sześciennych azotu, przy ciepłocie pokojowej 23° i ciśnieniu barometrycznem 742 mm.

0,2420 gm. dało 30,2 cm. sześciennych azotu, przy ciepłocie pokojowej 21° i ciśnieniu barometrycznem 749 mm.

Znaleziono			Obliczono
	I.	II.	dla $C_6 H_2 (NO_2)_2 (OH)_2$
N	14,08	13,99	14,00 %

Ponieważ gotujący się stężony kwas azotowy podług Benedikta i Huebla nie działa wcale na symetryczną dwuni-

trorezorcynę, wprowadziliśmy to ciało dobrze sproszkowane w nadmiar mieszaniny kwasu siarkowego i azotowego, następnie lekko ogrzaliśmy (rozbiór I), lub też przy użyciu bardzo stężonych kwasów zostawiliśmy przez pewien czas w ciepłocie zera stopni (rozbiór II). Strącony przez dodanie wody kwas styfnowy został przekrystalizowany z gorącej wody i poddany rozbiorowi. Otrzymane liczby dowodzą, że powstał przy tej reakcyi związek trój-nitro.

0,1902 gm. dało 29 cm. sześciennych azotu, przy ciepłocie pokojowej 18° i ciśnieniu barometrycznem 749 mm.

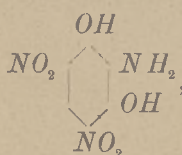
0,2730 gm. dało 41,6 cm. sześciennych azotu, przy ciepłocie pokojowej 21° i ciśnieniu barometrycznem 745 mm.

	Znaleziono		Obliczono
	I.	II.	dla $C_6\,H\,(NO_2)_3\,(OH)_2$
N	17,33	17,00	17,14 %

Punkt topienia tego ciała był 175°. Ogrzane z tlenkiem srebra, dało charakterystyczną sól srebrową kwasu styfnowego, która się wyraziście różni od łatwo rozkładającej się brunatnoczerwonej soli srebrowej dwunitrorezorcyny symetrycznej.

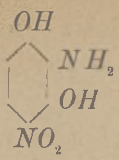
Podług tych dwu powyżej opisanych sposobów otrzymania kwasu styfnowego, musi on posiadać wzór podany przez Noeltinga i Collina.

Wzór kwasu styfno-aminowego musi wtedy być także

symetryczny 

, ponieważ, po wydaleniu grupy

amidowej, daje on symetryczną dwunitrorezorcynę. Nitroamido-rezorcynie Benedikta i Huebla, otrzymanej przez częściową redukcyję dwunitrorezorcyny sąsiedniej, należy przy-

pisać wzór: , bo po wydaleniu grupy amidowej i równoczesnem nitrowaniu, dostaje się tę samą symetryczną dwunitrorezorcynę.

Miluza w Alzacyi. Laboratoryjum École de chimie.